

MANUFACTURE OF STAMPER FOR OPTICAL DISC**Publication number:** JP9109276**Publication date:** 1997-04-28**Inventor:** KAMIYAMA KENICHI; ICHIMURA IKUHISA; TSURUGA
TETSUYA**Applicant:** KAO CORP**Classification:****- international:** *B29C33/38; B29D17/00; G11B7/26; B29C33/38;
B29D17/00; G11B7/26; (IPC1-7): B29D17/00;
B29C33/38; G11B7/26***- European:****Application number:** JP19950268780 19951017**Priority number(s):** JP19950268780 19951017**Report a data error here****Abstract of JP9109276**

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for manufacturing a high-quality stamper at a high yield by automated steps. **SOLUTION:** This method for manufacturing a stamper for an optical disc consists of a photosensitive layer forming step of forming a photosensitive layer after cleaning a substrate, a drying step of drying the photosensitive layer, a photosensitive step of performing photosensitization according to desired data, an electroconductive step of performing an electroconductive process of a surface by electroless plating, and a metal layer forming step of forming a nickel metal layer on an electroconductive surface using an electrocasting method. When performing these steps, under the electroconductive process, at least, the surface is treated with a negative charge neutralizing agent, then is treated with a tin-palladium treating agent, and further, is treated with a promoter to remove the tin component. After that, the surface is treated with an electroless nickel liquid. Every process in the electroconductive step represents a method for manufacturing a stamper for an optical disc using a spin coating process.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-109276

(43)公開日 平成9年(1997)4月28日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 2 9 D 17/00		7726-4F	B 2 9 D 17/00	
B 2 9 C 33/38		9543-4F	B 2 9 C 33/38	
G 1 1 B 7/26		8721-5D	G 1 1 B 7/26	

審査請求 未請求 請求項の数5 O L (全 10 頁)

(21)出願番号	特願平7-268780	(71)出願人	000000918 花王株式会社 東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番10号
(22)出願日	平成7年(1995)10月17日	(72)発明者	上山 健一 栃木県芳賀郡市貝町赤羽2606 花王株式会 社研究所内
		(72)発明者	市村 育久 栃木県芳賀郡市貝町赤羽2606 花王株式会 社研究所内
		(72)発明者	敦賀 鉄也 栃木県芳賀郡市貝町赤羽2606 花王株式会 社研究所内
		(74)代理人	弁理士 羽鳥 修 (外1名)

(54)【発明の名称】 光ディスク用のスタンパーの製造方法

(57)【要約】

【課題】 自動化された工程の下で、良好なスタンパーを高収率で製造することができるスタンパーの製造方法を提供すること。

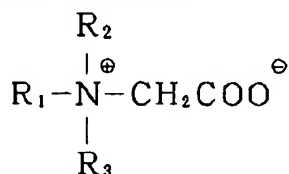
【解決手段】 基板を洗浄した後光感光層を形成する光感光層形成工程と、該光感光層を乾燥させる乾燥工程と、所望のデータにしたがって感光させる感光工程と、現像処理し、表面を無電解メッキ法により導電化処理する導電化工程と、導電化された該表面に電鍍によりニッケル金属層を形成する金属層形成工程とを行うに際して、上記導電化処理は、少なくとも、上記表面を、マイナス電荷中和剤で処理し、次いで、錫-パラジウム系処理剤で処理し、更に、促進剤で処理して錫成分を除去した後、無電解ニッケル液で処理する、ことにより行い、且つ、上記導電化工程における各処理は、いずれもスピンコート法により行う光ディスク用のスタンパーの製造方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 基板を洗浄した後、該基板に光感光層を形成する光感光層形成工程と、該光感光層を乾燥させる乾燥工程と、該光感光層を所望のデータにしたがって感光させる感光工程と、感光された該光感光層を現像処理し、所定のパターンで残存する該光感光層を担持する基板の表面を無電解メッキ法により導電化処理する導電化工程と、導電化された該表面に電鍍によりニッケル金属層を形成する金属層形成工程とを具備する光ディスク用のスタンパーの製造方法において、

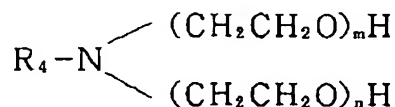
上記導電化工程においては、少なくとも、上記表面を、
 (1) マイナス電荷中和剤(A)で処理し、次いで、
 (2) 錫-パラジウム系処理剤(B)で処理し、更に、
 (3) 促進剤(C)で処理して錫成分を除去した後、
 (4) 無電解ニッケル液(D)で処理する、ことにより導電化処理を行い、

上記導電化工程における上記現像処理、上記マイナス電荷中和剤(A)による処理、上記錫-パラジウム系処理剤(B)による処理、上記促進剤(C)による処理及び



(式中、 R_1 、 R_2 及び R_3 は、それぞれ炭素数1～20の炭化水素基を示す。)

【化2】



(式中、 R_4 は、炭素数1～20の炭化水素基を示し、 m 及び n は、 $m+n=4\sim 20$ である正数を示す。)

【請求項5】 上記無電解ニッケル液(D)は、少なくとも硫酸ニッケル、ジメチルアミンボラン、リンゴ酸成分及びコハク酸成分を含有してなり、
 上記無電解ニッケル液(D)による処理は、加熱せずに行うことを特徴とする請求項1記載の光ディスク用のスタンパーの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術】本発明は、良質な光ディスク製造用のスタンパーを高収率で製造することができる光ディスク用のスタンパーの製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】従来、コンパクトディスク(CD)、CD-ROM、ビデオディスク等の光ディスクを製造するための情報記録原盤(スタンパー)は、例えば以下のようにして作成されている。

上記無電解ニッケル液(D)による処理は、いずれもスピンコート法により行う、

ことを特徴とする光ディスク用のスタンパーの製造方法。

【請求項2】 上記マイナス電荷中和剤(A)、上記促進剤(C)及び上記無電解ニッケル液(D)は、いずれも25℃の温度条件下において酸性、中性又は $pH \leq 9$ の弱アルカリ性であることを特徴とする請求項1記載の光ディスク用のスタンパーの製造方法。

【請求項3】 上記マイナス電荷中和剤(A)は、ベタイン構造を有する化合物とポリオキシエチレンアルキルアミン系化合物とを含有することを特徴とする請求項1記載の光ディスク用スタンパーの製造方法。

【請求項4】 上記のベタイン構造を有する化合物が、下記一般式〔化1〕で表される化合物であり、上記のポリオキシエチレンアルキルアミン系化合物が、下記一般式〔化2〕で表される化合物であることを特徴とする請求項3記載の光ディスク用のスタンパーの製造方法。

【化1】

【0003】即ち、表面が平滑なガラス基板に、ポジ型フォトリソを均一な厚さとなるようにコートして光感光層を形成し、該光感光層を乾燥させた後、レーザー光線を用いて該光感光層を情報信号に従って感光させて感光部分を形成し、次いで、感光された該光感光層を現像液で現像することにより感光部分を溶解除去して情報信号ピットを形成する。次に、上記情報信号ピットが形成された上記表面を、導電化処理した後、ニッケル層を電鍍により形成し、これを剥離して光ディスク等の製造用のスタンパーを得る。

【0004】従来、こうしたスタンパー生産工程は、無塵室内で、各処理工程ごとに独立した装置で行われてきたが、最近、各工程を一つの密封されたハウジング内に収め、その内部を無塵状態に保ち、さらに、各工程間に基材を搬送する自動搬送システムを設けて、省力化し、かつ生産性を大きく向上させる検討がなされている(特願平6-195764号公報)。

【0005】上記導電化処理に際しては、無電解メッキ法が用いられており、該無電解メッキ法により析出され得る金属としては、銀、銅、ニッケル及び金等いくつかの種類の金属が知られているが、上述したスタンパーの製造における導電化処理においては、ピンホール等の欠陥が少なく、硬度が大きく、また、後工程のニッケル電鍍膜とのなじみの良い、ニッケルが有効に用いられる。ところで、一般に非金属を被メッキ体として、その表面に無電解メッキ法により金属被膜を形成させるためには、その前処理として該表面に金属の析出反応の開始点となる触媒を吸着させておき、これを核として金属を析出させる方法が採用されている。従って、触媒をいかに良好に吸着させるか、即ち、吸着された触媒により形成される触媒核の吸着状態及び吸着量が無電解メッキが良好に行えるか否かについて大きな影響を及ぼす。

【0006】上記触媒としては、スズイオンとパラジウムイオンとの両者を含む、所謂キャタリストとよばれるスズ-パラジウム系活性剤を用いるのが一般的である。該キャタリストは、塩化第一スズと塩化パラジウムを混合することにより得られるコロイド状活性剤であるが、該キャタリストをフォトレジスト（マイナスの電荷を持つ）、ガラス表面（同じくマイナスの電荷を持つ）に良好に吸着させて触媒核を形成するためには、前処理をする必要がある。上記前処理の方法としては、まず、硫酸-クロム酸によるエッチング処理が挙げられるが、たとえば上記スタンパーの製造におけるフォトレジスト表面にメッキをする場合等には、該フォトレジストの耐薬品性が十分でないため、該フォトレジストの表面を大きく劣化させてしまい、良好なピットを形成させることができないという問題がある。また、このような問題を解消するために、洗浄処理剤が開発されているが、洗浄処理剤は、強いアルカリ性を示すために、上記フォトレジストを溶解したり、又は逆に界面活性剤の吸着力が弱く、上記キャタリストを良好に吸着させるような上記表面の十分な改質が行えないという問題がある。

【0007】また、スタンパーの製造のような精密な表面形状制御が必要な場合は、なるべく低温で無電解メッキを行い、ニッケルを析出させ、緻密で均一なニッケル層を形成させる必要もあるが、従来のスタンパーの製造方法ではキャタリストの吸着量が十分でなく、このように低温で良好にニッケル層の形成を行うことはできなかった。

【0008】即ち、従来のスタンパーの製造方法では、上述の自動化された工程の下で、すべてスピンコート処理で、無電解メッキを低温で良好に行い、高収率で良好なスタンパーを得ることができないという問題があった。

【0009】従って、本発明の目的は、自動化された工

程の下で、良好なスタンパーを高収率で製造することができるスタンパーの製造方法を提供することにある。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、現像処理後に行う導電化処理に際して、先ず、マイナス電荷中和剤で基板表面を処理することにより上記目的を達成しうることを見出した。

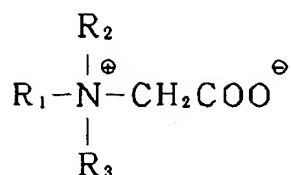
【0011】本発明は、上記知見に基づいてなされたもので、基板を洗浄した後、該基板に光感光層を形成する光感光層形成工程と、該光感光層を乾燥させる乾燥工程と、該光感光層を所望のデータにしたがって感光させる感光工程と、感光された該光感光層を現像処理し、所定のパターンで残存する該光感光層を担持する基板の表面を無電解メッキ法により導電化処理する導電化工程と、導電化された該表面に電鍍によりニッケル金属層を形成する金属層形成工程とを具備する光ディスク用のスタンパーの製造方法において、上記導電化工程においては、少なくとも、上記表面を、（１）マイナス電荷中和剤（Ａ）で処理し、次いで、（２）錫-パラジウム系処理剤（Ｂ）で処理し、更に、（３）促進剤（Ｃ）で処理して錫成分を除去した後、（４）無電解ニッケル液（Ｄ）で処理する、ことにより導電化処理を行い、且つ、上記導電化工程における上記現像処理、上記マイナス電荷中和剤（Ａ）による処理、上記錫-パラジウム系処理剤（Ｂ）による処理、上記促進剤（Ｃ）による処理及び上記無電解ニッケル液（Ｄ）による処理は、いずれもスピンコート法により行う、ことを特徴とする光ディスク用のスタンパーの製造方法を提供することにある。

【0012】また、本発明は、上記マイナス電荷中和剤（Ａ）、上記促進剤（Ｃ）及び上記無電解ニッケル液（Ｄ）が、いずれも25℃の温度条件下において酸性、中性又は $pH \leq 9$ の弱アルカリ性である上記の光ディスク用のスタンパーの製造方法を提供するものである。また、本発明は、上記マイナス電荷中和剤（Ａ）が、ベタイン構造を有する化合物とポリオキシエチレンアルキルアミン系化合物とを含有する上記の光ディスク用スタンパーの製造方法を提供するものである。

【0013】また、本発明は、上記のベタイン構造を有する化合物が、下記一般式〔化3〕（上記〔化1〕と同じ）で表される化合物であり、上記のポリオキシエチレンアルキルアミン系化合物が、下記一般式〔化4〕（上記〔化2〕と同じ）で表される化合物である上記の光ディスク用のスタンパーの製造方法を提供するものである。

【0014】

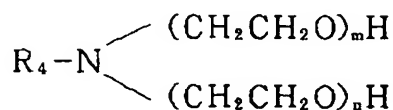
〔化3〕



(式中、 R_1 、 R_2 及び R_3 は、それぞれ炭素数1～20の炭化水素基を示す。)

【0015】

【化4】



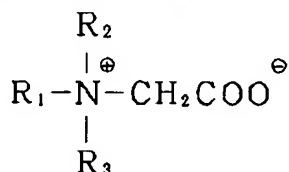
(式中、 R_4 は、炭素数1～20の炭化水素基を示し、 m 及び n は、 $m+n=4\sim 20$ である正数を示す。)

【0016】また、本発明は、上記無電解ニッケル液(D)が、少なくとも硫酸ニッケル、ジメチルアミンボラン、リンゴ酸成分及びコハク酸成分を含有してなり、上記無電解ニッケル液(D)による処理は、加熱せずに行う上記の光ディスク用のスタンパーの製造方法を提供するものである。

【0017】

【発明の実施の形態】以下、本発明の光ディスク用のスタンパーの製造方法について詳細に説明する。本発明において用いられる上記基板としては、通常光ディスクの製造において用いられるガラス基盤等が用いられる。

【0018】また、本発明において上記基材に形成される上記光感光層としては、上記基材上にフォトレジストを塗布して形成される層等が挙げられる。該フォトレジストとしては、ネガ型フォトレジスト及びポジ型フォトレジストのいずれをも用いることができるが、ナフトキノンアジド系フォトレジスト等のポジ型フォトレジストが一般的に用いられる。また、該ポジ型フォトレジストとしては、富士ハント社製、商品名「フォトレジストHPR204」、シプレー社製、商品名「S1800シリーズ」等の市販品を用いることもできる。



(式中、 R_1 、 R_2 及び R_3 は、それぞれ炭素数1～20の炭化水素基を示す。)

【0022】尚、式中、 R_1 、 R_2 及び R_3 は、炭素数1～20の炭化水素基を示すが、特に炭素数8～20のアルキル基であるのが好ましい。

【0023】また、ベタイン構造を有する化合物としては上記一般式〔化5〕で表される化合物の他に、下記

【0019】また、本発明において用いられる上記マイナス電荷中和剤(A)は、後述する錫-パラジウム系処理剤(B)を、基板表面に良好に吸着させるために用いられるものであり、マイナス電荷を有する上記フォトレジスト及びガラス基板表面における該マイナス電荷を中和できる化合物を含む剤である必要がある。従って、上記マイナス電荷中和剤(A)としては、4級アンモニウム塩系、ベタイン系又はアミン系、特にアミンカルボン酸系、ポリオキシエチレンアルキルアミン系の水溶液等が挙げられるが、ベタイン構造を有する化合物を含む水溶液、特に該ベタイン構造を有する化合物とポリオキシエチレンアルキルアミン系化合物とを含有する水溶液が、特に好ましく挙げられる。

【0020】上記のベタイン構造を有する化合物は、一分子中にカチオン部位とアニオン部位との両方を有する化合物であり、主なものとしてはカルボベタイン系、スルフォベタイン系、スルファトベタイン系があるが、特に下記一般式〔化5〕(上記〔化1〕、〔化3〕と同じ)で表される化合物等が好ましく挙げられる。

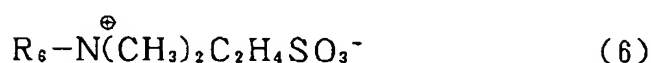
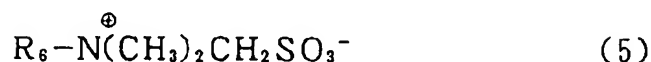
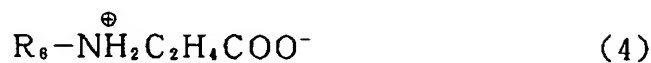
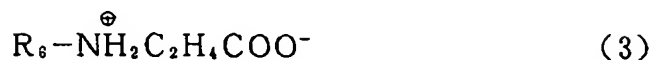
【0021】

【化5】

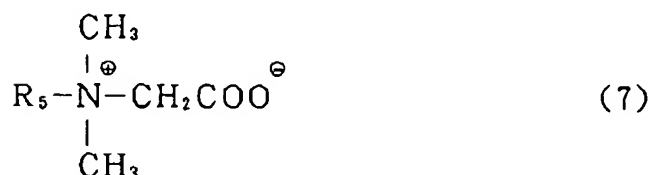
【化6】に示される化合物(1)～(7)などが挙げられる。

【0024】

【化6】



(上記各式中、 R_6 は、炭素数8～18のアルキル基を示す。)



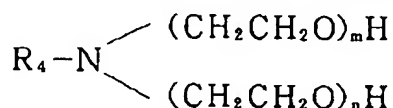
(式中、 R_5 は、炭素数12～18のアルキル基を示す。)

【0025】また、上記ポリオキシエチレンアルキルアミン系化合物は、ポリオキシエチレンアルキル鎖とアルキル鎖とを有するアミン化合物であり、具体的には下記一般式〔化7〕(上記〔化2〕、〔化4〕と同じ)で表

される化合物等が挙げられる。

【0026】

【化7】



(式中、 R_4 は、炭素数1～20の炭化水素基を示し、 m 及び n は、 $m+n=4\sim 20$ である正数を示す。)

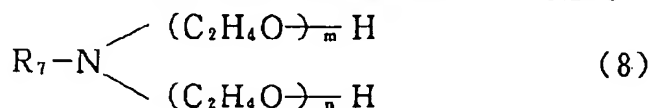
【0027】尚、式中、 R_4 は、炭素数1～20の炭化水素基を示すが、特に炭素数8～20のアルキル基が好ましい。

物の具体例としては、下記〔化8〕に示される化合物(8)などが挙げられる。

【0029】

【化8】

【0028】また、上記一般式〔化7〕で表される化合

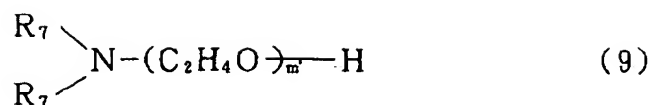


(式中、 m 及び n は、それぞれ1～20の正数を示す(但し、 $m+n=4\sim 20$ である)。また、 R_7 は、炭素数4～18のアルキル基を示す。)

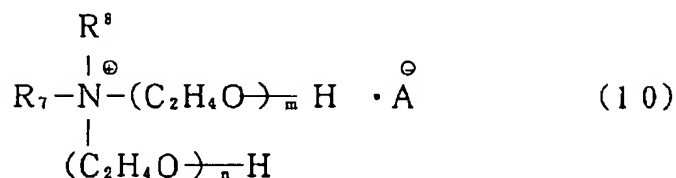
【0030】また、上記ポリオキシエチレンアルキルアミン系化合物としては、下記〔化9〕に示される化合物(9)～(12)などを用いることもできる。

【0031】

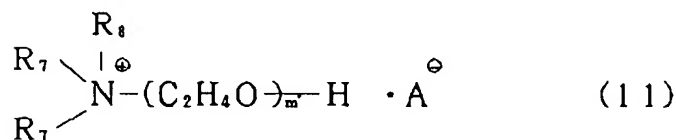
【化9】



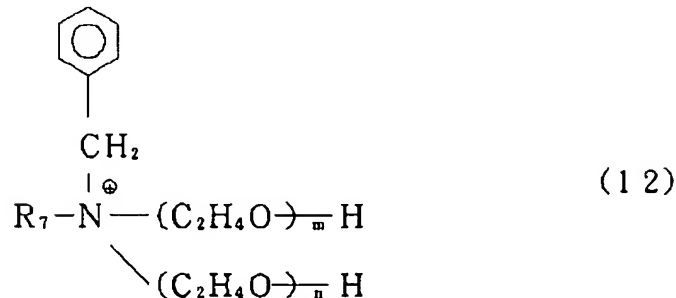
(式中、 R_7 は、前述の通りであり、 m は4～20の正数を示す。)



(式中、 A は、ナトリウム、カリウム、水素イオン等の対アニオンを示し、 R_8 は、炭素数1～8のアルキル基を示す。 R_7 、 m 及び n は、前述の通りである。)



(式中、 R_7 、 R_8 及び m は前述の通りである。)



(式中、 R_7 は前述の通りである。)

【0032】また、上記ベタイン構造を有する化合物としては、商品名「アンヒトール20BS」、花王(株)製の市販品を、また、上記ポリオキシエチレンアルキルアミン系化合物としては、商品名「アミート320」、花王(株)製の市販品をそれぞれ用いることもできる。

【0033】上記マイナス電荷中和剤(A)における上記ベタイン構造を有する化合物とポリオキシエチレンアルキルアミン系化合物との配合割合(重量比)は、0.1:1～1:1とするのが好ましい。マイナス電荷中和剤(A)中における上記ベタイン構造を有する化合物とポリオキシエチレンアルキルアミン系化合物との配合量は、0.05～5重量%とするのが好ましい。尚、上記マイナス電荷中和剤(A)としての上記水溶液は、イソプロピルアルコールやエタノールなどのアルコールを含有していても良く、特に溶解性を良好なものとするため

に、上記の各化合物を予め該アルコールに溶解しておき、更に水に混合してもよい、この際の該アルコールの使用量は、上記マイナス電荷中和剤(A)全体に対して50～200重量%(アルコール以外の成分100重量部に対して50～200重量部)であるのが好ましい。

【0034】また、本発明において用いられる上記錫-パラジウム系処理剤(B)としては、錫とパラジウムを含む所謂キャタリストと呼ばれるコロイド溶液が挙げられる。該コロイド溶液は、塩化第一錫と塩化パラジウムを混合することにより得られるコロイド状活性剤であり、塩化第一錫溶液単独の場合と比べて、かなり安定であり、薬液寿命も格段に長いものである。上記コロイド溶液としては、塩酸系錫-パラジウム系活性剤又は食塩系錫-パラジウム系活性剤のいずれでも用いることができる。具体的には、日立化成社製、商品名「HS-201B」、シブレイ社製、商品名「キューボジットキャタ

リスト9F」、「キャタボジット44」、奥野製薬社製「キャタリストC」、「キャタリストA-30」等の溶液等を用いることができる。

【0035】また、本発明において用いられる上記促進剤(C)は、硫酸、塩酸、水酸化ナトリウム、 HBF_4 等や、日立化成社製、商品名「ADP-501」等の促進剤、シブレイ社製、商品名「アクセレレーター19」等の市販品等を用いることができる。

【0036】また、本発明において用いられる上記無電解ニッケル液(D)は、ニッケル塩、還元剤、錯化剤及び緩衝剤を含有してなる水溶液などが挙げられる。上記ニッケル塩としては、硫酸ニッケル又は塩化ニッケルが一般的であるが、その他、酢酸ニッケル、炭酸ニッケル、スルファミン酸ニッケル等が用いられる。また、上記還元剤としては、ジメチルアミンボラン、ジエチルアミンボラン、次亜リン酸ナトリウムが用いられ、上記錯化剤としては、有機カルボン酸、オキシカルボン酸、具体的にはグリコール酸、乳酸、リンゴ酸、クエン酸や、これらのナトリウム塩等のアルカリ金属塩等が用いられ、上記緩衝剤としては、酢酸、プロピオン酸、ジカルボン酸、コハク酸や、これらのナトリウム塩等のアルカリ金属塩等が用いられる。また、上記無電解ニッケル液(D)には、上記の各成分に加えて、更に、微量の鉛化合物、硫黄化合物等の安定剤、ぬれ性向上のための界面活性剤、pH調整剤等を適量添加することもできる。

【0037】また、上記無電解ニッケル液(D)としては、下記の各成分を下記の密度にて含有してなる水溶液①が、低温、特に室温付近でニッケル析出反応をおこさせるために、特に好ましく用いられる。硫酸ニッケル($20 \sim 40 \text{ g/dm}^3$)；ジメチルアミンボラン又はジエチルアミンボラン、特に好ましくはジメチルアミンボラン($2 \sim 4 \text{ g/dm}^3$)；リンゴ酸成分(リンゴ酸及びこのアルカリ金属塩)($5 \sim 15 \text{ g/dm}^3$)及びコハク酸成分(コハク酸及びこのアルカリ金属塩)($10 \sim 20 \text{ g/dm}^3$)。

【0038】また、上記フォトレジストは、アルカリ性の処理剤を用いると、該フォトレジストの密着性が劣化するかあるいはピット形状が溶解により変化して信号性能を劣化させることがあるので、上記マイナス電荷中和剤(A)、上記促進剤(C)及び上記無電解ニッケル液(D)は、いずれも25℃の温度条件下において中性、酸性又は $\text{pH} \leq 9$ の弱アルカリ性であるのが好ましい。

【0039】本発明の光ディスク用のスタンパーの製造方法は、基板を洗浄した後、該基板に光感光層を形成する光感光層形成工程と、該光感光層を乾燥させる乾燥工程と、該光感光層を所望のデータにしたがって感光させる感光工程と、感光された該光感光層を現像処理し、所定のパターンで残存する該光感光層を担持する基板の表面を無電解メッキ法により導電化処理する導電化工程と、導電化された該表面に電鍍によりニッケル金属層を

形成する金属層形成工程とを行うことにより実施できる。このような、方法は従来のスタンパーの製造方法と同じである。

【0040】而して、本発明の光ディスク用のスタンパーの製造方法において、上記導電化工程においては、少なくとも、上記表面を(1)マイナス電荷中和剤(A)で処理し、次いで、(2)錫-パラジウム系処理剤(B)で処理し、更に(3)促進剤(C)で処理して錫成分を除去した後、(4)無電解ニッケル液(D)で処理する、ことにより導電化処理を行い、上記導電化工程における上記現像処理、上記マイナス電荷中和剤(A)による処理、上記錫-パラジウム系処理剤(B)による処理、上記促進剤(C)による処理及び上記無電解ニッケル液(D)による処理は、いずれもスピンコート法により行う。

【0041】更に詳述すると、上記マイナス電荷中和剤(A)による処理は、上記表面の親水性(濡れ性)向上および電荷調整のために行われるものであり、上記処理は、上記マイナス電荷中和剤(A)を上記表面にスピンコートすることにより行なう。この際、処理温度は、20～50℃、特に25～45℃とするのが好ましく、処理時間は、0.5～20分間とするのが好ましい。また、上記処理の終了後は、上記錫-パラジウム系処理剤(B)による処理を行なう前に、水洗を行ない、過剰の上記マイナス電荷中和剤(A)を除去するのが好ましい。

【0042】上記錫-パラジウム系処理剤(B)による処理は、上記錫-パラジウム系処理剤(B)を上記マイナス電荷中和剤(A)に処理された上記表面にスピンコートすることにより行なう。この際、処理時間は、0.5～20分間とするのが好ましく、処理温度は、20～40℃とするのが好ましい。該処理を行なうことにより、上記表面に触媒核が吸着した状態となる。

【0043】また、上記促進剤(C)による処理は、上記促進剤(C)を上記錫-パラジウム系処理剤(B)により処理した上記表面にスピンコートして、0.5～15分間反応させる等して行なうことができる。

【0044】また、上記促進剤(C)による処理の終了後は、上記無電解ニッケル液(D)による処理を行なう前に、水洗するのが好ましい。

【0045】また、上記無電解ニッケル液(D)による処理は、次工程の電鍍に支障のない程度の厚さのめっきが形成されるように行なうのが好ましい。形成されるめっきの膜厚は特に限定しないが500～2000Å程度が望ましく、極力均一であることが好ましい。また、上記無電解ニッケル液(D)による処理の処理時間は、1～10分間であるのが好ましく、また、処理温度は、常温(20～30℃)、即ち、加熱せずに行うのが好ましい。更に、上記処理は、無電解ニッケル液(D)として上記の水溶液①を用い、加熱せずに処理するのが好まし

い。

【0046】尚、上記導電化工程における上記現像処理、上記マイナス電荷中和剤(A)による処理、上記錫-パラジウム系処理剤(B)による処理、上記促進剤(C)による処理及び上記無電解ニッケル液(D)による処理を行うスピコートとしては、通常公知のものを特に制限なく用いることができ、この際、いずれの処理も、同一のスピコートをを用いて行うのが好ましい。このように、上記の各処理をいずれもスピコート法により行うことにより、各処理を同一の装置を用いて簡便に行うことができ、更には各処理において用いる処理剤などの劣化を招くことなく良好に各処理を行うことができる。

【0047】無電解ニッケル液(D)で処理し、導電化工程が終了した後、十分に水洗して、ニッケルスルファミン酸系の浴で、ニッケル電鍍を行い、250～300 μ m程度のニッケル層を形成させ、ガラスから剥離して、洗浄、裏面研磨、打抜きを経てスタンパーが完成する。

【0048】次に、図1に示す本発明において用いられる好ましい製造装置を参照しつつ、本発明の光ディスクのスタンパーの製造方法について具体的に説明する。ここで、図1は、本発明のスタンパーの製造方法を実施する際に用いられる好ましい製造装置を、その細部を省略して示す概略図である。

【0049】図1に示す本発明に好ましく用いられる製造装置10は、光感光層に記録されるデータ(情報信号)に従ってレーザー光線を照射して、情報信号にしたがった感光部分を形成する第1ユニット1、ガラス基板を装置外部から投入する投入口と、表面に光感光層が形成された基板を乾燥させる乾燥機構とを有する第2ユニット2、基板にポジ型フォトリソを均一な厚さとなるようにコートして光感光層を形成する第3ユニット3、感光した光感光層を現像し、所定のパターンで残存する光感光層を担持する基板の表面を導電化処理する第4ユニット4、搬出口を有し、導電化処理された表面に電鍍により金属層を形成する第5ユニット5及び表面にビットが形成されたスタンパーの表面に保護ラッカーをコートする第6ユニット6を具備してなる。さらに、上記製造装置には、各ユニット間で基板を搬送するための搬送機構が取り付けられており、また、装置内の温湿度は一定に管理され、また、無塵状態に管理されている。

【0050】そして、上記製造装置を用いて本発明のスタンパー製造方法を実施するには、まず、第2ユニット2に、上記投入口から基板としてのガラス基板を投入し、投入された該ガラス基板を第3ユニット3に搬送する。そして、該第3ユニット3において、該ガラス基板の表面を水洗し、プライマー処理及びフォトリソの

コート処理を行い、光感光層を形成する(光感光層形成工程)。上記プライマー処理及び上記コート処理は、スピコート処理及び浸漬処理等特に限定されないが、フォトリソ膜の膜厚分布を考慮した場合、スピコート処理により行なうのが好ましい。また、上記プライマー処理の際に用いられるプライマーとしては、一般に、シランカップリング剤、HMDS(ヘキサメチルジシラゼン)等が用いられる。

【0051】次に、フォトリソがコートされて光感光層が形成された上記ガラス基板を、第2ユニット2に搬送して加熱乾燥する(乾燥工程)。

【0052】乾燥工程終了後、上記ガラス基板を、第1ユニット1に搬送し、レーザー光線を用いて上記光感光層を所望のデータ(情報信号)にしたがって感光し、上記表面の上記光感光層に感光部分を形成する(感光工程)。

【0053】続いて、上記光感光層が感光された上記ガラス基板を、第4ユニット4に搬送し、現像液をスピコートすることにより現像する。これにより、上記感光部分が除去され、上記光感光層が所定のパターンで残存する、即ち、上記情報信号に従った信号パターンが形成されてなるガラス基板(所定のパターンで残存する上記光感光層を担持する基板)が得られる。更に、該第4ユニット4内で、上述した導電化処理を施すことにより、導電化工程を行う。上記現像液及び現像処理方法は、用いるフォトリソ等に応じて任意の現像液及び現像処理方法を採用することができる。

【0054】次に、上記の導電化処理を施したガラス基板を第5ユニット5に搬送し、上記表面にニッケル電鍍によりニッケル層を200～350 μ m程度形成し、金属層形成工程を行なう。

【0055】また、上記金属層形成工程の終了後、上記製造装置から上記ガラス基板を取りだし、ニッケル層を剥離し、該ニッケル層を市販の専用剥離剤等を用いて洗浄処理した後、第6ユニット6に戻して保護ラッカーをコートし、再び取りだし、裏面を研磨し、内外周の不要部分を打抜く等することにより、所望の情報信号のビットが表面に形成されたスタンパーが得られる。

【0056】

【実施例】以下、実施例により本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0057】＜製造例＞

〔無電解ニッケル液(D)の調製〕下記の各成分を下記の密度で含有する水溶液を調整し、これを無電解ニッケル液(D)とした。また、この際、イオン交換水を使用した。得られた無電解ニッケル液のpHは、25℃の温度条件下において6.8であった。

(単位: g/dm³)

30

- ・コハク酸ナトリウム
- ・リンゴ酸
- ・ジメチルアミンボラン

20
10
4

【0058】〔マイナス電荷中和剤(A-1)の調整〕イオン交換水とエタノールとの混合溶剤1リットルに対して、上記化合物(7)及び上記化合物(8)〔式中、 R_7 が炭素数18のアルキル基であり、 $m+n=20$ である化合物〕を、各々1g、3g含有されるように添加して、マイナス電荷中和剤(A-1)の水溶液を調整した。この際、化合物(7)は水に溶解させたが、上記化合物(8)は、その溶解性を考慮してエタノール50重量%水溶液に添加し溶解させた後、混合した。なお、得られたマイナス電荷中和剤(A-1)のpHは、25℃の温度条件下で7.5であった。

【0059】〔マイナス電荷中和剤(A-2)の調整〕イオン交換水1リットルに対して、ポリオキシエチレンアルキルアミン系活性剤、商品名「アミート320」、花王(株)製4g、及びベタイン系界面活性剤商品名「アンヒトール20BS」、花王(株)製1g(固形分重量換算で1g)を溶解させて、マイナス電荷中和剤(A-2)を調整した。なお、該マイナス電荷中和剤(A-2)は、アルコール分を数重量%程度含むものであった。また、該マイナス電荷中和剤(A-2)のpHは、25℃の温度条件下で7.2であった。

【0060】＜実施例1＞図1に示す製造装置の第2ユニット2に160mm径のディスク状ガラス基板を投入し、第3ユニット3で基板を水洗した後、プライマー処理し、表面に「フォトレジストS1805」(商品名、シプレ社製)をスピンコーターを用いたスピンコートにより塗布し(光感光層形成工程)、次に第2ユニット2で乾燥(乾燥工程)後、第1ユニット1で情報信号にしたがって選択的に感光させた(感光工程)後、第4ユニット4に搬送した。

【0061】第4ユニット4では、上記ガラス基板を、ハンドリングシステムによりスピンコーターのステージ上に設置し、ステージ上に真空吸引チャックした。つづいて、アルカリ系現像液をスピン処理し、感光部分を溶解除去し、所定の情報ビットが形成された時点で現像を停止し、更に超純水により十分スピン洗浄して、所定のパターンで残存する上記光感光層を担持するガラス基板を得た。

【0062】次に、上記の所定のパターンで残存する上記光感光層を担持するガラス基板の表面に、上記マイナス電荷中和剤(A-1)をスピンコートして、約30秒間反応させて処理を行なった。続いて、スピン水洗後、錫-パラジウム系処理剤(B)(奥野製薬工業社製、商品名「キャタリストC」)5重量%及び濃塩酸15重量%を含む水溶液をスピンコートし、約5分間反応させて処理を行なった。上記処理終了後、スピン水洗し、表面の錫成分の除去のため、促進剤(C)として塩酸10重

量%水溶液を、上記表面にスピンコートして、90秒間反応させた後、スピン水洗し、室温23℃で無電解ニッケル液(D)をスピンコートし、約10分間反応させて処理を行ない、導電化処理を行なった。上記の各処理により、導電化工程を行なった後、水洗を行い、乾燥させた。

【0063】次に、上記ガラス基板を第5ユニット5に搬送し、該ガラス基板をカソードとして、電鍍をおこない約300 μ mのニッケル層を形成し、金属層形成工程を行なった。

【0064】次に、金属層としてのニッケル層が形成された上記ガラス基板を製造装置から取り出し、該ニッケル層を該ガラス基板から剥離して、該ニッケル層を洗浄した後、該ニッケル層を第6ユニット6に投入して該ニッケル層のビットが形成されている面に保護ラッカーをコートし、裏面研磨、打抜き処理を行い、スタンパーを得た。得られたスタンパーの外観上の欠陥はなく、また、信号特性を評価したところ良好な信号特性が得られた。同様にしてスタンパーを500枚作製し、それらのブロックエラーレートを測定したところ、平均で2/s e cであった。

【0065】本実施例における製造方法によれば、光感光層形成工程から金属層形成工程まで自動運転が可能であった。そして、30日間連続で生産をおこなったところ、一日平均22枚ずつ生産でき、そのうち良品率は95%であり、不良品もガラス基板の傷など導電化処理を原因とするものではなかった。

【0066】＜実施例2＞マイナス電荷中和剤(A-1)に代えて、マイナス電荷中和剤(A-2)を用いた以外は、実施例1と同様にしてスタンパーの製造を行った。本実施例により得られたスタンパーも、実施例1と同様良好なものであった。

【0067】＜比較例1＞本比較例1においては、実施例1の無電解ニッケル液(D)による処理のみを、浸漬処理により行うため、液量3リットルのニッケル液槽を設置し、以下のように、スタンパーの製造を行った。

【0068】即ち、図1に示す製造装置の第2ユニット2に160mm径のディスク状ガラス基板を投入し、第3ユニット3で基板を水洗した後、プライマー処理し、表面に「フォトレジストS1805」(商品名、シプレ社製)をスピンコーターを用いたスピンコートにより塗布し(光感光層形成工程)、次に第2ユニット2で乾燥(乾燥工程)後、第1ユニット1で情報信号にしたがって選択的に感光させた(感光工程)後、第4ユニット4に搬送した。

【0069】第4ユニット4では、上記ガラス基板を、ハンドリングシステムによりスピンコーターのステージ

上に設置し、ステージ上に真空吸引チャックした。つづいて、アルカリ系現像液をスピン処理し、感光部分を溶解除去し、所定の情報ビットが形成された時点で現像を停止し、更に超純水により十分スピン洗浄して、所定のパターンで残存する上記光感光層を担持するガラス基板を得た。

【0070】次に、上記の所定のパターンで残存する上記光感光層を担持するガラス基板の表面に、上記マイナス電荷中和剤（A-1）をスピンコートして、約30秒間反応させて処理を行なった。続いて、スピン水洗後、錫-パラジウム系処理剤（B）（奥野製薬工業社製、商品名「キャタリストC」）5重量%及び濃塩酸15重量%を含む水溶液をスピンコートし、約5分間反応させて処理を行なった。上記処理終了後、スピン水洗し、表面の錫成分の除去のため、促進剤（C）として塩酸10重量%水溶液を、上記表面にスピンコートして、30秒間反応させた後、スピン水洗し、乾燥させた後、上記のニッケル液槽に10分間浸漬させてニッケル層を形成した。以上の各処理により、導電化工程を行った後、再度スピンコーターに設置し、水洗、乾燥を行った。

【0071】次に、上記ガラス基板を第5ユニット5に搬送し、該ガラス基板をカソードとして、電鍍をおこなう約300 μ mのニッケル層を形成し、金属層形成工程を行なった。

【0072】次に、金属層としてのニッケル層が形成さ

れた上記ガラス基板を製造装置から取り出し、該ニッケル層を該ガラス基板から剥離して、該ニッケル層を洗浄した後、該ニッケル層を第6ユニット6に投入して該ニッケル層のビットが形成されている面に保護ラッカーをコートし、裏面研磨、打抜き処理を行い、スタンプを得た。このように、作製したスタンプは、生産スタート後、最初の十枚程度は良好な特性を示したが、浴組成がスタンプ生産に伴ない、変化していき、良好な特性を維持するためには、浸漬時間を長くするか、液槽を加温するか、あるいはニッケル液を交換するといった処置が必要であった。また、良品率は60%程度に低下した。

【0073】＜比較例2＞上記マイナス電荷中和剤（A）を用いずに、実施例1と同様にしてスタンプの製造を行ったが、良好な無電解ニッケル被膜が作製できず、スタンプの製造ができなかった。

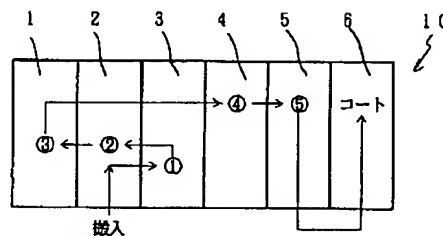
【0074】

【発明の効果】本発明のスタンプの製造方法によれば、自動化された工程の下で、良好なスタンプを高収率で製造することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】図1は、本発明のスタンプの製造方法を実施する際に用いられる好ましい製造装置を、その細部を省略して示す概略図である。

【図1】



図中、①～⑤は、各ユニットで以下の各工程が行われることを示す。

- ①光感光層形成工程
- ②乾燥工程
- ③感光工程
- ④導電化工程
- ⑤金属層形成工程